

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-191518

(43)Date of publication of application : 26.08.1986

(51)Int.CI.

C01G 21/00  
// C01G 25/00  
C01G 53/00  
C04B 35/49

(21)Application number : 60-027942

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD  
NEC CORP

(22)Date of filing : 15.02.1985

(72)Inventor : TSUKAMURA SATOSHI  
YOSHIMOTO TETSUO  
KATO ISHIO

## (54) PRODUCTION OF LOW-TEMPERATURE SINTERABLE RAW MATERIAL POWDER FOR PRODUCING DIELECTRIC PORCELAIN

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled powder excellent in the low-temp. sintering proper ties by dispersing lead oxide in an organic solvent soln. contg. a specified hydro lytic metallic compd. and a carboxylic acid metallic salt, hydrolyzing the soln. in the presence of amine and calcining the produced precipitation.

**CONSTITUTION:** An organic solvent soln. contg. the following substance is prepared which is a mixture or a reaction product of both (A) a hydrolytic organic metallic compd. (e.g. butoxide of titanium) having Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, Zn or Mn as a metallic seed and (B) carboxylate (e.g. zinc acetate) having Mg, Ni, Zn or Mn as the metallic seed. The low-temp. sinterable raw material powder for producing a dielectric porcelain consisting of a perovskite type composite oxide contg. Pb is obtained by dispersing the powder of lead oxide (e.g. lead oxide) in this soln., hydrolyzing the soln. in the presence of an amine compd. (e.g. triethylamine) and calcining the produced precipitation at 400W1,000° C temp.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

## ⑱ 公開特許公報 (A) 昭61-191518

⑲ Int.Cl.

C 01 G	21/00
// C 01 G	25/00
	53/00
C 04 B	35/49

識別記号

府内整理番号

⑳ 公開 昭和61年(1986)8月26日

7202-4G
7202-4G
7202-4G
7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

㉑ 発明の名称 誘電体磁器製造用低温焼結性原料粉末の製造法

㉒ 特願 昭60-27942

㉓ 出願 昭60(1985)2月15日

㉔ 発明者 塚村聰	小田原市国府津1864
㉔ 発明者 吉本哲夫	小田原市小八幡2-20-13
㉔ 発明者 加藤石生	神奈川県中郡二宮町山西1438-15
㉕ 出願人 日本曹達株式会社	東京都千代田区大手町2丁目2番1号
㉕ 出願人 日本電気株式会社	東京都港区芝5丁目33番1号
㉖ 代理人 弁理士 伊藤晴之	外1名

## 明細書

## 1 発明の名称

誘電体磁器製造用低温焼結性原料粉末の製造法

## 2 特許請求の範囲

(1) Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, ZnまたはMnを金属種とする加水分解性有機金属化合物およびMg, Ni, ZnまたはMnを金属種とするカルボン酸よりも群から選ばれた1種の単独または2種以上の混合物もしくは反応生成物の有機溶媒溶液に、鉛酸化物の粉末を分散したスラリーを、アミン化合物の存在下に加水分解し、生成した沈澱物を400～1000℃の温度下において仮焼することを特徴とする鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造法

(2) 加水分解性有機金属化合物が、当該金属のアルコキシド類である特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法

(3) アミン化合物が炭素数1～8のアミン化合物である特許請求の範囲第(1)項記載の製造法

## 3 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、誘電体磁器製造用の原料粉末の製造方法に依り、さらに詳しくは、一般式： $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器において、前記一般式中のA(以下「Aサイト」と称す。)がPbであり、B(以下「Bサイト」と称す。)が、Ti, Zr, Mg, Ni, Zn, Mn, Nb, Ta等である鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物、たとえばチタン酸鉛(以下「PT」と記す。)、チタンジルコン酸鉛(以下「PZT」と記す。)、PTまたはPZTにさらに第2成分、第3成分を添加固溶した複合酸化物などからなる誘電体磁器製造用に適した低温焼結性の原料粉末の製造方法に関する。

PT, PZTなどの誘電体磁器は、その諸特性を利用して高周波フィルター、音響機器用トランジスター、超音波発生素子、圧電素子等の電子素子に広く採用されており、近年、高比誘電率のコンデンサーにも採用され始めている。さらに、

して、高価な耐熱性の特殊金属を使用することが要求される。特に、積層型素子においては、内部電極コストが大きな問題となっており、低温焼結性の原料粉末が要望されている。

鉛含有複合オキシアルコキシドを出発物質とする原粉粉末は、Aサイト元素化合物と、Bサイト元素化合物との反応生成物を出発原料としているため、Aサイト元素とBサイト元素との原子比が完全に制御された粒径および粒子形状の揃った比較的に低温焼結性の粉末である。しかしながら、鉛含有複合オキシアルコキシドの製造プロセスが煩雑であるため改善する必要がある。

本発明は、鉛含有複合オキシアルコキシド法のプロセスを改良した、かつ、鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器の製造に適した、特に低温焼結性の原料粉末の製造方法を提供することを、その目的とする。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明は、Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, ZnまたはMnを金属種とする加水分解性有機金属化合物およ

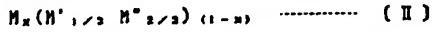
びMg, Ni, ZnまたはMnを金属種とするカルボン酸塩よりなる群から選ばれた1種の単独または2種以上の混合物もしくは反応生成物の有機溶媒溶液に、鉛酸化物の粉末を分散したスラリーを、アミン化合物の存在下に加水分解し、生成した沈殿物を400~1000°Cの温度において仮焼することを特徴とするペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造法である。

本発明において、誘電体磁器は下記一般式(I)



で表されるペロブスカイト型複合酸物において、

AがPbでありBが下記一般式(II)



(ここに、Mは、Tiおよび/またはZr

M'は、Mg, Ni, ZnおよびMnの群から選ばれた1種または2種以上

M"は、Nbおよび/またはTa、および

xは、0~1の正数を表す。)

で表される鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物で

あり、これらに各種金属酸化物を添加配合したものも含まれる。

具体的には、下記一般式(1)

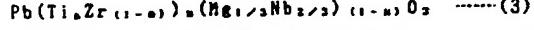


で表されるPT、下記一般式(2)



(ここに、0 < x < 1である)

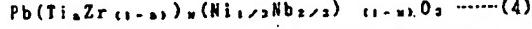
で表されるPZT、下記一般式(3)



(ここに、aは前記と同じ意味を表し、0 < x < 1である。)

で表される第3成分を添加固溶したPZT(以下この系を「PZ-P-T-PMN」と称す。)

下記一般式(4)



(ここに、aおよびxは、前記と同じ意味を表す。)

で表される第3成分を添加したPZT(以下この系を「PZ-P-T-PNN」と称す。)およびこれらの混合物の固溶体、ならびに、これらに各種金属酸化物を添加配合したものが挙げられる。

本発明において、Aサイト元素のPb原料として、酸化鉛(PbO)および四三酸化鉛(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)のいずれの鉛酸化物も使用できる。

一方、Bサイト元素原料として、当該金属を金属種とする有機溶媒可溶性好ましくは低級アルコール可溶性の有機金属化合物を使用することができ、さらに好ましくは、加水分解性の有機金属化合物が使用される。特に当該金属のアルコキシド類が低級アルコール等の有機溶媒への溶解性に優れ、かつ、加水分解性であるので好ましく使用される。また、Mg, Ni, ZnおよびMnを金属種とするBサイト元素原料として、当該金属の有機金属化合物に代えて、有機溶媒溶解性に優れ、当該金属のアルコキシド類に比較し、安価でかつ入手容易な当該金属のカルボン酸塩、特に酢酸塩が好ましく使用できる。

本発明において、所望の前記Bサイト元素原料の1種または2種以上を有機溶媒に溶解し、均一な溶液を調製する。有機溶媒は、極性溶媒、非極性溶媒およびそれらの混合溶媒のいずれをも使用

スコに無水Mg(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 11.87g, Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; 25.87g, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; 62.03g, Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>; 76.32gおよびキシレン; 800gを入れ、N<sub>2</sub>気流中で攪拌しながら加熱した。反応温度 130℃付近からノルマルブタノールが留出し、反応液は当初の懸濁状態から黄褐色の均一透明な溶液となった。この溶液を濃縮してキシレンを留去した後、PbO; 111.6gを加え、さらにジエチルアミン; 146gおよびノルマルブタノール; 2200gを加えて攪拌しスラリーを得た。このスラリーにH<sub>2</sub>O; 72gとノルマルブタノール; 500gとからなる溶液を室温下に滴下し、加水分解を行った。加水分解終了後溶媒を留去し、乾燥粉末を得た。

乾燥粉末を800℃の温度に2時間保持し、仮焼粉末; 160gを得た。

仮焼粉末を螢光X線分析により分析した結果、下記の組成と推定された。

0.135PbZrO<sub>3</sub>-0.365PbTiO<sub>3</sub>-0.5Pb(Mg<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>

(比較試料1)

Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 114.27g, TiO<sub>2</sub>; 14.58g, ZrO<sub>2</sub>; 8.32g, MgO; 3.36g

の原料粉末; 163gを得た。

0.3Pb(Mg<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.2PbTiO<sub>3</sub>  
-0.5Pb(Ni<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>

(比較試料2)

Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 114.27g, NiO; 6.23g, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 35.44g, TiO<sub>2</sub>; 7.99g およびMgO; 2.02gをポールミルに仕込み、以下比較試料1と同様に処理し、試料2と同一の組成の原料粉末; 163gを得た。

実施例3 「PZ-PT-PNN系原料粉末の製造」

(試料3)

実施例1の試料1の製造に用いたと同一の装置に無水Ni(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 17.09g, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; 50.99g, Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; 22.99g, Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>; 88.53g、およびキシレン; 700gを仕込み、N<sub>2</sub>雰囲気下に攪拌しながら加熱し、還流下に反応させ褐色透明な均一溶液を得た。キシレンを留去して濃縮後、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 114.27g、ジエチルアミン; 220gおよびノルマルブタノール; 1500gを加えて攪拌し、スラリーを得た。このスラリーにH<sub>2</sub>O; 40gとノルマルブタノール; 600g

およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 22.15gをポールミルに仕込み、アセトン溶媒中で24時間混合粉末した後、溶媒を留去して乾燥した。得られた乾燥粉末を800℃×2時間の条件で仮焼し、試料1と同一組成の原料粉末160gを得た。

実施例2「PMN-PT-PNN」系原料粉末の製造」

(試料2)

実施例1の試料1の製造に用いたと同一の装置に無水Ni(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 14.73g、無水Mg(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 7.12g, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; 33.99g, Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>; 122.11g、およびキシレン; 700gを仕込みN<sub>2</sub>雰囲気下に攪拌し、還流下に加温反応させた。反応液が褐色透明な均一溶液になった後キシレンを留去し濃縮液を得た。この濃縮液にPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 114.26gおよびエタノール; 2200gを加えて攪拌し、スラリーとした。このスラリーに33wt%ジエチルアミン水溶液; 540gを室温下に滴下し、加水分解を行った。加水分解終了後溶媒を留去、乾燥して、乾燥粉末を得た。乾燥粉末を800℃×2時間の条件で仮焼し、下記組成

との混合溶液を滴下し、加水分解を行った。溶媒を留去、乾燥して得た乾燥粉末を800℃×2時間の条件で、仮焼し下記組成の原料粉末; 163gを得た。

0.12PbZrO<sub>3</sub>-0.30PbTiO<sub>3</sub>-0.58Pb(Ni<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>

(比較試料3)

Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 111.60g, NiO; 7.22g, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 25.69g, TiO<sub>2</sub>; 11.99g、およびZrO<sub>2</sub>; 7.39gをポールミルに仕込み、以下比較試料1と同様に処理し、試料3と同一の組成の原料粉末; 163gを得た。

(評価試験)

(A) 原料粉末の特性

実施例1～3で得た各原料粉末の粒度分布を、遠心沈降式粒度分布測定機（島津製作所製・SAC-P型）を用いて測定した。

(A-1) 平均粒径; D<sub>50</sub>

累積重量百分率が50%を示す粒径; D<sub>50</sub>を平均粒径として第1表中に示す。

(A-2) 粒度分布; D<sub>10</sub>/D<sub>50</sub>

累積重量百分率が90%を示す粒径; D<sub>90</sub>を、累

第1表

ペロブスカイト型複合酸化物組成	試料No.	粉末特性		成形体密度(g/cm <sup>3</sup> )	誘電体磁器特性						備考
		平均粒径D <sub>50</sub> (μm)	粒度分布D <sub>90</sub> /D <sub>10</sub>		焼結温度(°C)	焼結密度(g/cm <sup>3</sup> )	比誘電率ε	誘電正接tan δ(%)	比抵抗(Ω cm)	誘電率K <sub>p</sub> (%)	
		D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> /D <sub>10</sub>		(°C)	(g/cm <sup>3</sup> )	ε	tan δ(%)	(Ω cm)	K <sub>p</sub> (%)	
0.135PZ-0.365PT-0.5PMN	1-1	0.86	9.7	4.92	1050	7.73	2,240	1.6	—	57.8	吸水性( )参考値
	1-2				1150	7.97	2,940	1.4	—	62.8	
	1-3				1250	7.95	3,920	1.1	—	66.2	
	比1-1	1.43	12.5	5.11	1050	(6.42)	—	—	—	—	
	比1-2				1150	(7.21)	—	—	—	—	
	比1-3				1250	7.64	2,680	1.4	—	56.7	
0.3PMN 0.2PT-0.5PNN	2-1	0.84	8.1	4.88	900	8.08	11,900	3.0	2.4 × 10 <sup>12</sup>	—	吸水性( )参考値
	2-1				1000	8.21	13,700	2.3	3.9 × 10 <sup>12</sup>	—	
	2-3				1100	8.26	16,100	2.1	2.5 × 10 <sup>12</sup>	—	
	比2-1	1.32	15.1	5.16	900	(7.55)	—	—	—	—	
	比2-2				1000	7.86	6,500	4.2	1.3 × 10 <sup>12</sup>	—	
	比2-3				1100	8.08	11,200	3.0	2.1 × 10 <sup>12</sup>	—	
0.12PZ-0.3PT-0.58PNN	3-1	0.82	7.83	4.96	900	7.96	5,240	3.8	1.9 × 10 <sup>12</sup>	—	吸水性( )参考値
	3-2				1000	8.23	7,030	3.2	4.3 × 10 <sup>12</sup>	—	
	3-3				1100	8.19	7,320	3.0	2.8 × 10 <sup>12</sup>	—	
	比3-1	2.02	12.16	5.10	900	(6.06)	—	—	—	—	
	比3-2				1000	(7.24)	—	—	—	—	
	比3-3				1100	8.01	5,760	3.2	3.0 × 10 <sup>12</sup>	—	

## 【発明の効果】

本発明の方法で製造した原料粉末は、前記実施例に示す如く低温焼結性が極めて優れている。前記実施例の結果をまとめた第1表に示す如く、酸化物固相法で製造した原料粉末(比較試料)の加圧成形体は、PZ-PT-PMN系では1150°C以下、PMN-PT-PNN系およびPZ-PT-PMN系では1000°C以下の焼結温度では、吸水性のある誘電体磁器として実用的でない焼結体しか得られず、実用的な誘電体磁器は、それぞれ1250°C以上および1100°C以上の温度で焼結しなければ製造できない。

本発明の方法で製造した原料粉末の加圧成形体は、それぞれ1050°Cおよび900°Cの温度下における焼結において、従来法による原料粉末の加圧成形体の1250°Cおよび1100°Cにおける焼結体と同等またはそれ以上の焼結密度を有する焼結体が得られ、焼結温度を上昇させることにより、さらに焼結密度の高い焼結体を得ることができる。またこれらの焼結体はいずれも誘電体磁器として充分に

実用的な誘電体特性を有している。

さらに、本発明の方法は、Aサイト元素のPb原料として、鉛酸化物を使用することで、鉛含有複合オキシアコキシド法に比較して、安価なPb原料の使用を可能とし、また鉛酸化物とBサイト元素原料との反応工程も省略できるため、原料粉末の製造コストを大巾に引下げる経済的な原料粉末の製造方法である。

本発明の方法で製造した原料粉末を使用して各種誘電体素子、特に積層型素子を製造する場合、原料粉末が低温焼結性であることにより、電極材料の選択の範囲が拡がり、それらを安価に製造することができる。

本発明は、鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性の原料粉末の経済的な製造方法を提供するものであり、その産業的意義は極めて大である。

特許出願人 (430) 日本曹達株式会社

代理人 (6286) 伊藤鳴之

(7125) 横山吉美